Über Aminophenyl-Derivate S-haltiger Ringsysteme

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

EMIL BROGLE

aus Sisseln (Aargau)

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., AG.

1950

Über Aminophenyl-Derivate S-haltiger Ringsysteme

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

EMIL BROGLE

aus Sisseln (Aargau)

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., AG.

1950

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Erlenmeyer* und Dr. *T. Reichstein*.

Basel, den 7. März 1950.

Prof. Dr. *R. Wizinger*
Dekan.

Herrn *Emil Brogle* wurde von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 7. März 1950 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 7. März 1950 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

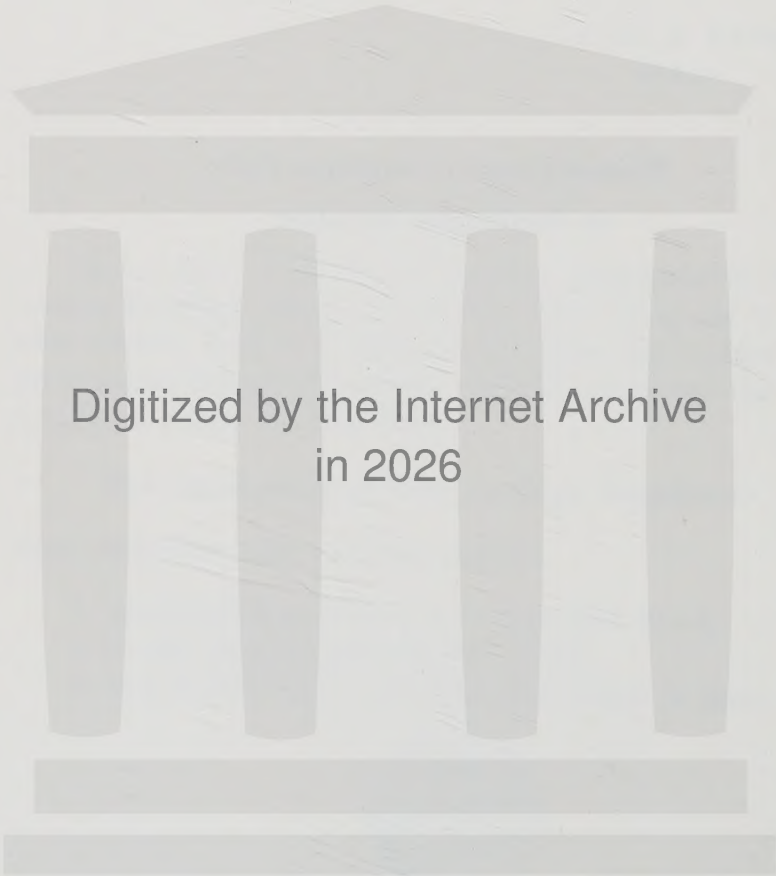
Über Aminophenyl-Derivate S-haltiger Ringsysteme

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XXXIII, Fasciculus Quintus, 1950.

Meinem lieben, verstorbenen Vater
in Dankbarkeit gewidmet

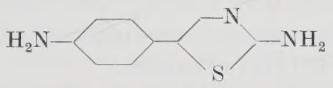
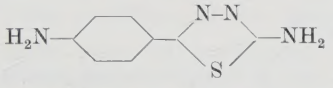
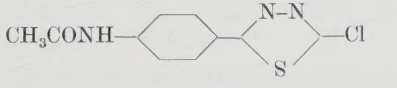
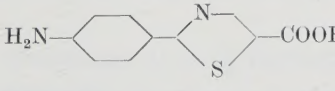
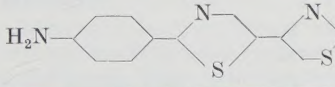

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544315_0081

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Abhängigkeit der tuberkulostatischen Wirkung von bestimmten Strukturfaktoren in der Reihe der Phenyl-azol-Verbindungen[1]) haben wir noch einige p-Aminophenyl-azol-Derivate hergestellt, die im Heteroring einen weiteren Substituenten enthalten.

Das Studium von solchen Verbindungen war von Interesse, da von den auch in Serumgegenwart tuberkulostatisch wirksamen „aromatischen Aminen" sowohl das dem Promin zugrunde liegende Diamino-diphenylsulfon wie auch das Promizol, das von *R. Benisch, F. Mietzsch & H. Schmidt*[2]) hergestellte TB I und auch die p-Aminosalicylsäure neben der NH_2-Gruppe in der Molekel noch eine weitere basische bzw. saure Gruppe aufweisen, die als zweite Koordinations- bzw. Haftstelle in Betracht kommt. Wir haben unter diesem Gesichtspunkt die in der Tabelle I angeführten Verbindungen hergestellt.

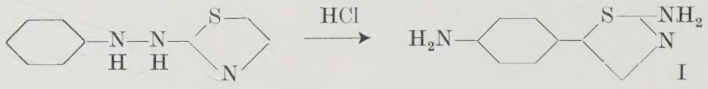
Tabelle I.

Nr.	Formel der Verbindung	Smp.
I		198–199°
II		245°
III		232–233°
IV		216°
V		195°

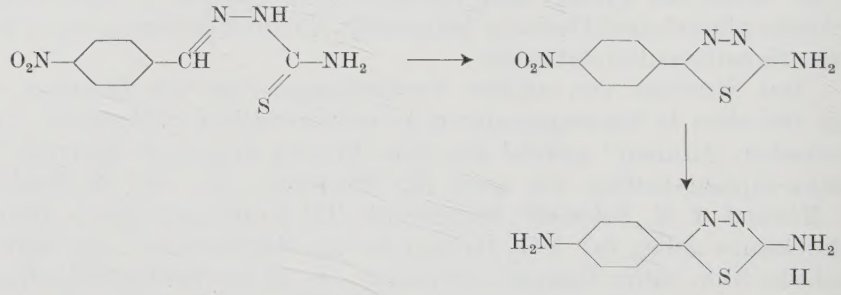
[1]) *H. Erlenmeyer, J. Eckenstein, E. Sorkin & H. Meyer*, Helv. **33**, 1271 (1950); siehe auch *H. Erlenmeyer, C. Becker, E. Sorkin, H. Bloch & E. Suter*, Helv. **30**, 2058 (1947); *W. Vögtli, E. Sorkin & H. Erlenmeyer*, Helv. **33**, 1297 (1950).

[2]) Angew. Chem. **60**, 113 (1948).

Die Verbindung I wurde in einer der Benzidin-Umlagerung entsprechenden Reaktion aus 2-(Phenyl-hydrazino)-thiazol gewonnen[1]).

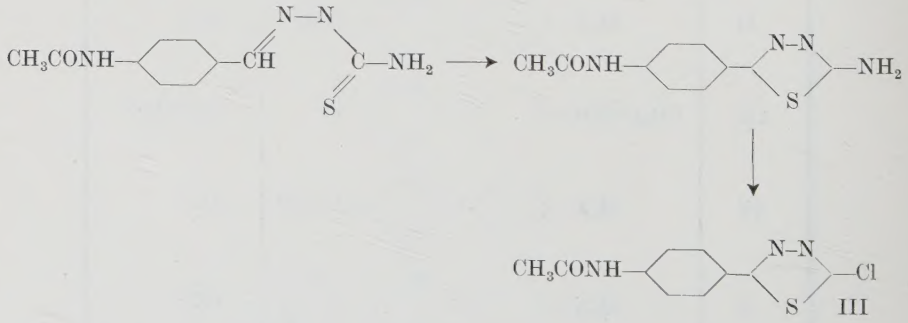


Die Verbindung II wurde aus p-Nitrobenzaldehyd-thiosemicarbazon durch Oxydation mit $FeCl_3$-Lösung



und anschliessende katalytische Hydrierung der Nitro-Gruppe hergestellt.

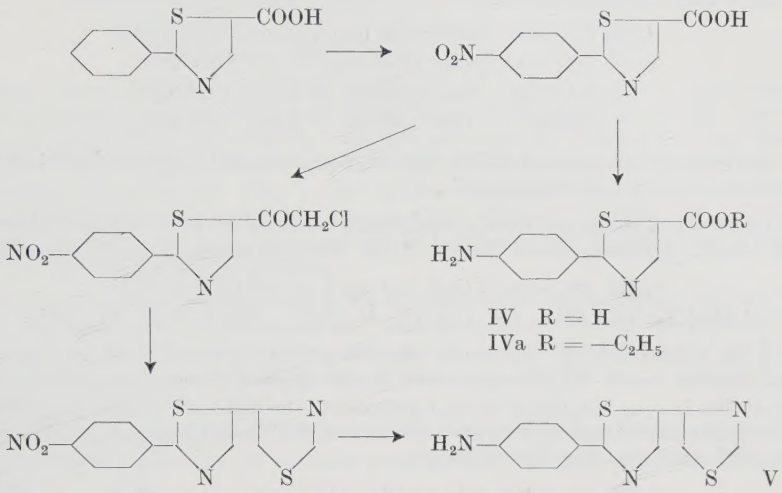
Wurde p-Acetamino-benzaldehyd-thiosemicarbazon (TB I) durch Suspendieren in Eisen(III)-chlorid-Lösung zum 5-(p-Acetaminophenyl)-2-aminothiodiazol-(1,3,4) kondensiert und diese Verbindung durch Diazotieren in phosphorsaurer Lösung und anschliessendes Zersetzen in konz. HCl weiter verarbeitet, so wurde das 5-(p-Acetaminophenyl)-2-chlorthiodiazol-(1,3,4) (III) erhalten.



Die Verbindungen IV und V, die 2-(p-Aminophenyl)-thiazol-5-carbonsäure bzw. das 2-(p-Aminophenyl)-dithiazolyl-5,4′, wurden

[1]) *B. Ch. Das-Gupta & P. K. Bose*, Ind. chem. Soc. **6**, 495 (1929); vgl. auch *P. K. Bose*, Ind. chem. Soc. **4**, 331 (1927).

ausgehend von der bekannten 2-Phenyl-thiazol-5-carbonsäure gewonnen:



Die Ergebnisse der biologischen Prüfungen werden in einem andern Zusammenhang mitgeteilt werden.

Experimenteller Teil[1]).

5-p-Aminophenyl-2-amino-thiazol (I).

800 mg 2-(Phenylhydrazino)-thiazol vom Smp. 174—177° wurden mit 50 cm³ Salzsäure (1:4) auf dem Wasserbad erhitzt, bis nach einigen Minuten völlige Lösung eintrat. Nun wurde mit Ammoniak versetzt und der so erhaltene Niederschlag wiederholt aus Alkohol umkristallisiert. Man erhielt 290 mg hellrosa gefärbte Blättchen vom Smp. 198–199°.

4,598 mg Subst. gaben 9,54 mg CO_2 und 1,95 mg H_2O
1,610 mg Subst. gaben 0,324 cm³ N_2 (28°, 740 mm)

$C_9H_9N_3S$	Ber. C 56,52	H 4,74	N 21,97%
(191,24)	Gef. „ 56,61	„ 4,74	„ 22,22%

Die Verbindung ist als freie Base zersetzlich, als Hydrochlorid hingegen stabil.

Thiodiazol-(1, 3, 4)-Derivate.

5-(p-Nitrophenyl)-2-amino-thiodiazol-(1, 3, 4). Die Suspension von 1 g p-Nitrobenzaldehyd-thiosemicarbazon[2]) in einer Lösung von 4 g $FeCl_3, 6H_2O$ in 150 cm³ Wasser wurde 1 Stunde bei 90° auf dem Wasserbad erwärmt. Die dunkelrote Lösung wurde dann heiss von Ungelöstem abfiltriert. Beim Abkühlen kristallisierte ein gelber Niederschlag, der abgetrennt und mehrere Male mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde; Smp. 251–252°. Das so erhaltene Hydrochlorid wurde in viel heissem Wasser aufgenommen und

[1]) Schmelzpunkte im Kupferblock bestimmt und unkorrigiert.

[2]) *R. Fusco*, C. **1939**, I, 4189; vgl. auch *Benisch, Mietzsch & Schmidt*, loc. cit.

die Lösung mit 2-n. NH_3 deutlich alkalisch gemacht. Aus der erkaltenden Lösung kristallisierte das 5-(p-Nitrophenyl)-2-amino-thiodiazol-(1,3,4) in feinen, gelben Nädelchen vom Smp. 256° (unter Zersetzung). Ausbeute 300 mg (34% d. Th.). Zur Analyse wurde wiederholt aus Wasser umkristallisiert und 3 Stunden bei 100°/15 mm getrocknet.

4,220 mg Subst. gaben 6,69 mg CO_2 und 1,07 mg H_2O
2,390 mg Subst. gaben 0,538 cm³ N_2 (27°, 742 mm)

$C_8H_6O_2N_4S$	Ber. C 43,24	H 2,72	N 25,21%
(222,22)	Gef. „ 43,26	„ 2,84	„ 25,01%

Die Kristalle waren gut löslich in Alkohol, Essigester und Aceton, unlöslich in Benzol, Chloroform, Ligroin und Petroläther.

Das Pikrat wurde aus heisser alkoholischer Lösung erhalten und kristallisierte aus wenig Alkohol in feinen, gelben Nädelchen, die unter Zersetzung bei 222° schmolzen.

4,261 mg Subst. gaben 5,82 mg CO_2 und 0,71 mg H_2O

$C_{14}H_9O_9N_7S$ (451,33) Ber. C 37,25 H 2,01% Gef. C 37,27 H 1,87%

5-(p-Aminophenyl)-2-amino-thiodiazol-(1, 3, 4) (II). Diese Verbindung wurde erhalten durch Hydrierung von 5-(p-Nitrophenyl)-2-amino-thiodiazol-(1,3,4) in alkoholischer Lösung mit *Raney*-Ni als Katalysator. Die Substanz bildete nach Behandeln mit Tierkohle und mehrfacher Kristallisation aus viel Wasser schwach gelblich gefärbte Nadeln, die sich beim Smp. 245° zersetzten.

4,915 mg Subst. gaben 9,03 mg CO_2 und 1,92 mg H_2O

$C_8H_8N_4S$ (192,24) Ber. C 49,98 H 4,19% Gef. C 50,14 H 4,37%

5-(p-Acetaminophenyl)-2-chlor-thiodiazol-(1, 3, 4) (III). 1 g 5-(p-Acetaminophenyl)-2-amino-thiodiazol-(1,3,4) wurde bei 50° in 40 cm³ Phosphorsäure (d = 1,7)[1]) gelöst und die Lösung unter Kühlung (−15°) gerührt. Diese Lösung wurde innerhalb 10 Minuten mit einer gut gekühlten Lösung von 290 mg Natriumnitrit in 10 cm³ Wasser unterschichtet, wobei sich das blutrot gefärbte Diazoniumsalz bildete. Nach weiterem halbstündigem Rühren wurde die sirupöse Diazoniumsalz-Lösung in kleinen Portionen bei −15° in 100 cm³ konz. HCl eingetragen, der 1 g frisch gefälltes Kupfer beigefügt war. Jeder Zusatz von Diazoniumsalz erzeugte starke N_2-Entwicklung. Nach dem Eintragen wurde noch 1 Stunde weitergerührt und dann noch kalt vom Kupfer abfiltriert; anschliessend wurde mit Soda alkalisch gemacht, wobei ein gelber Niederschlag ausfiel. Dieser wurde mit viel Alkohol ca. 10 Minuten gekocht und von Unlöslichem abgetrennt. Die alkoholische Lösung wurde mit Tierkohle behandelt, der Alkohol im Vakuum abdestilliert und die erhaltenen, weissen Kristalle aus viel 20-proz. Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 550 mg (51% d. Th.). Smp. 232–233° (unter Zersetzung).

5,800 mg Subst. gaben 10,00 mg CO_2 und 1,53 mg H_2O
4,130 mg Subst. gaben 0,602 cm³ N_2 (21°, 741 mm)

$C_{10}H_8ON_3ClS$	Ber. C 47,34	H 3,18	N 16,56%
(253,71)	Gef. „ 47,05	„ 2,95	„ 16,50%

5-(p-Acetaminophenyl)-thiodiazol-(1, 3, 4). Die Lösung von 1 g 5-(p-Acetaminophenyl)-2-amino-thiodiazol-(1,3,4) in 40 cm³ Phosphorsäure (d = 1,7) wurde auf −15° abgekühlt, mit einer gekühlten Lösung von 290 mg Natriumnitrit in 10 cm³ Wasser innerhalb 10 Minuten unterschichtet und die Diazoniumsalz-Lösung noch eine halbe Stunde weitergerührt. Das rote Diazoniumsalz wurde nun in kleinen Portionen in 70 cm³ gekühlte 35-proz. unterphosphorige Säure eingetragen, 1 Stunde gerührt und 5 Stunden bei 0° aufbewahrt. Hierauf wurde mit Soda neutralisiert, wobei ein brauner Niederschlag ausfiel. Das so erhaltene 5-(p-Acetaminophenyl)-thiodiazol bildete nach 3maligem Behan-

[1]) Vgl. Diss. *H. Ueberwasser*, Basel 1940.

deln mit Tierkohle und Kristallisation aus Wasser schwach gelblich gefärbte Nädelchen vom Smp. 227°. Ausbeute 700 mg (75% d. Th.).

4,392 mg Subst. gaben 8,833 mg CO_2 und 1,588 mg H_2O
3,515 mg Subst. gaben 0,607 cm³ N_2 (22°, 740 mm)

$C_{10}H_9ON_3S$	Ber. C 55,09	H 4,14	N 19,18%
(219,26)	Gef. „ 54,88	„ 4,05	„ 19,37%

5-(p-Acetaminophenyl)-2-amino-thiodiazol-(1, 3, 4). 1 g p-Acetaminobenzaldehyd-thiosemicarbazon wurde in 30 cm³ Wasser suspendiert. Dazu fügte man eine Lösung von 3 g $FeCl_3$, 6 H_2O in 50 cm³ Wasser und erwärmte 1 Stunde auf dem Wasserbad bei 90°. Nach beendeter Reaktion wurde noch heiss vom Ungelösten abfiltriert und die erkaltete Lösung mit 2-n. NH_3 deutlich alkalisch gemacht, wobei ein dichter Niederschlag von Eisenhydroxyd ausfiel. Von diesem wurde abfiltriert, mit 2-n. HCl genau neutralisiert und im Vakuum stark eingeengt. Nach Aufkochen mit Tierkohle und Filtrieren wurden ca. 50–80 mg Kristalle erhalten.

Der oben erhaltene Eisenhydroxyd-Niederschlag wurde mit kochendem Alkohol ausgezogen und der rötliche Alkoholauszug mit Tierkohle gekocht. Die von der Kohle befreite Lösung wurde im Vakuum zur Trockene eingedampft und der Rückstand aus viel Wasser oder wenig 20-proz. Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 220–250 mg. Gesamtausbeute: 300 mg (34% d. Th.).

Durch nochmaliges Behandeln mit Tierkohle und mehrmaliges Umkristallisieren aus viel heissem Wasser erhielten wir schwach grau gefärbte Kristalle vom Smp. 252° (unter Zersetzung).

4,272 mg Subst. gaben 8,04 mg CO_2 und 1,86 mg H_2O
1,952 mg Subst. gaben 0,417 cm³ N_2 (26°, 741 mm)

$C_{10}H_{10}ON_4S$	Ber. C 51,05	H 4,71	N 23,82%
(234,28)	Gef. „ 51,37	„ 4,87	„ 23,78%

Das Pikrat, erhalten aus heisser alkoholischer Lösung, lässt sich aus Wasser oder Alkohol (100 mg in ca. 2 l Lösungsmittel) nicht unzersetzt umkristallisieren. Zur Analyse wurde es 10mal mit heissem Alkohol ausgewaschen. Es zersetzte sich bei 260° unter schwacher Sublimation.

3,110 mg Subst. gaben 0,580 cm³ N_2 (23°, 750 mm)
$C_{16}H_{13}O_8N_7S$ (463,38) Ber. N 21,16% Gef. N 21,22%

2-Aryl-thiazole aus 2-Phenyl-thiazol-5-carbonsäure.

2-(p-Nitrophenyl)-thiazol-5-carbonsäure. Zu 10 cm³ konz. H_2SO_4 fügte man unter Kühlung mit Eis-Kochsalz und mechanischem Rühren während 10 Minuten 2,5 g 2-Phenyl-thiazol-5-carbonsäure[1]). Nun tropfte man innert 30 Sekunden eine vorgekühlte Mischung aus 4 cm³ Salpetersäure (d = 1,5) und 6 cm³ konz. Schwefelsäure zu[2]). Die Reaktionsmischung wurde noch 20 Sekunden weitergerührt und dann auf eine Mischung von 200 g fein zerstossenem Eis und 85 cm³ 20-proz. NaOH gegossen. Die isolierten Kristalle wurden aus verd. Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 800 mg (25% d. Th.). Längeres Nitrieren oder Ändern der Temperatur lieferte keine besseren Ausbeuten. Die Säure kristallisierte in feinen, schwach gelblichen Nadeln. Smp. 219–220° unter Decarboxylierung.

4,294 mg Subst. gaben 7,57 mg CO_2 und 0,94 mg H_2O
3,74 mg Subst. gaben 0,366 cm³ N_2 (21°, 742 mm)

$C_{10}H_6O_4N_2S$	Ber. C 47,99	H 2,42	N 11,19%
(250,22)	Gef. „ 48,08	„ 2,45	„ 11,09%

[1]) *H. Erlenmeyer, P. Buchmann & H. Schenkel*, Helv. **27**, 1434 (1944).

[2]) Über ähnliche Nitrierungen siehe auch *S. Friedmann, M. Sparks & R. Adams*, Am. Soc. **59**, 2263 (1937); siehe auch Diss. *C. Becker*, Basel 1948.

Oxydativer Abbau: 500 mg 2-(p-Nitrophenyl)-thiazol-5-carbonsäure wurden mit einer Lösung von 5 g Kaliumdichromat in einer Mischung von 21 cm³ konz. Schwefelsäure und 17 cm³ Wasser 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach der Aufarbeitung wurden 200 mg p-Nitrobenzoesäure vom Smp. 236° erhalten.

2-(p-Aminophenyl)-thiazol-5-carbonsäure (IV). 1 g 2-(p-Nitrophenyl)-thiazol-5-carbonsäure wurde in 5 cm³ Alkohol gelöst und in Gegenwart von *Raney*-Nickel hydriert. Die nach Beendigung der Reduktion erhaltene, stark fluoreszierende alkoholische Lösung lieferte nach dem Eindampfen im Vakuum eine gelbe Substanz, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich war. Zur Reinigung wurde sie daher bei 180° im Hochvakuum sublimiert; Smp. 216° (unter Decarboxylierung).

3,820 mg Subst. gaben 7,56 mg CO_2 und 1,33 mg H_2O
2,486 mg Subst. gaben 0,271 cm³ N_2 (22°, 745 mm)
$C_{10}H_8O_2N_2S$ (220,24) Ber. C 54,53 H 3,66 N 12,72%
Gef. „ 54,00 „ 3,72 „ 12,36%

Benzoylderivat: Aus Alkohol schwach gelblich gefärbtes Produkt vom Smp. 237–238°.

4,769 mg Subst. gaben 10,98 mg CO_2 und 1,64 mg H_2O
2,950 mg Subst. gaben 0,220 cm³ N_2 (25°, 755 mm)
$C_{17}H_{12}O_3N_2S$ (324,34) Ber. C 62,95 H 3,73 N 8,64%
Gef. „ 62,85 „ 3,85 „ 8,49%

2-(p-Nitrophenyl)-thiazol-5-carbonsäureäthylester. 2-(p-Nitrophenyl)-thiazol-5-carbonsäurechlorid vom Smp. 143–145°, hergestellt aus der Säure durch Behandeln mit Thionylchlorid, wurde 10 Minuten auf dem Wasserbad mit abs. Alkohol gekocht. Der so erhaltene Ester bildet nach Umkristallisieren aus Alkohol schwach gelbliche, verfilzte Nadeln vom Smp. 137°. Ausbeute 72% d. Th.

4,050 mg Subst. gaben 7,73 mg CO_2 und 1,39 mg H_2O
3,166 mg Subst. gaben 0,278 cm³ N_2 (24°, 737 mm)
$C_{12}H_{10}O_4N_2S$ (278,28) Ber. C 51,79 H 3,62 N 10,07%
Gef. „ 52,08 „ 3,84 „ 9,80%

2-(p-Aminophenyl)-thiazol-5-carbonsäureäthylester (IVa). 500 mg 2-(p-Nitrophenyl)-thiazol-5-carbonsäureäthylester wurden in 50 cm³ Alkohol mit *Raney*-Nickel hydriert. Die alkoholische Lösung färbte sich dabei immer stärker gelb und zeigte starke grün-blaue Fluoreszenz. Das Lösungsmittel wurde nun im Vakuum zur Hälfte abgedampft, wobei der Ester auskristallisierte. Aus Alkohol erhält man zitronengelbe Nadeln vom Smp. 186–187°.

3,970 mg Subst. gaben 8,45 mg CO_2 und 1,70 mg H_2O
$C_{12}H_{12}O_2N_2S$ (248,29) Ber. C 58,05 H 4,87% Gef. C 58,09 H 4,79%

Acetylderivat (siehe auch unten): Der 2-(p-Acetyl-aminophenyl)-thiazol-5-carbonsäureäthylester wurde durch 24stündiges Stehenlassen des Amins mit Essigsäureanhydrid in wenig abs. Pyridin bei Zimmertemperatur und Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum erhalten. Die Substanz bildet nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol feine, schwach gelbliche Nädelchen, die bei 205° schmelzen und bei der Mischprobe mit dem folgenden, auf anderem Wege bereiteten Präparat keine Schmelzpunktserniedrigung zeigen.

2-(p-Acetaminophenyl)-thiazol-5-carbonsäureäthylester. 11 g p-Acetaminothiobenzamid[1]) und 14 g Formylchloressigester wurden in 200 cm³ abs. Alkohol während 6 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Dabei schied sich das dunkelrotbraun gefärbte Chlorhydrat des Kondensationsproduktes aus. Zur Aufarbeitung wurde der Alkohol im Vakuum abgedampft, der Rückstand mit Sodalösung alkalisch gemacht und ausge-

[1]) *Mac Corquodale & B. Johnson*, Rec. **51**, 487 (1932).

äthert. Nach mehrmaligem Umkristallisieren des Ätherrückstandes aus Alkohol erhielt man kleine, gelbliche Nädelchen vom Smp. 205–206°. Ausbeute 11 g (68% d. Th.).

5,550 mg Subst. gaben 11,800 mg CO_2 und 2,518 mg H_2O
2,920 mg Subst. gaben 0,252 cm³ N_2 (23°, 738 mm)
$C_{14}H_{14}O_3N_2S$ Ber. C 57,97 H 4,86 N 9,64%
(290,33) Gef. „ 58,02 „ 5,08 „ 9,66%

2-(p-Nitrophenyl)-thiazol-5-diazoketon. Das aus 2 g 2-(p-Nitrophenyl)-thiazol-5-carbonsäure mittels Thionylchlorid erhaltene Säurechlorid wurde in 100 cm³ abs. Benzol aufgenommen und portionenweise der bereitgestellten Diazomethanlösung zugesetzt. Das erhaltene Diazoketon ist eine gelbliche Substanz, die bei 166–168° schmilzt. Ausbeute 1,8 g (81% d. Th.).

2-(p-Nitrophenyl)-thiazolyl-(5)-chlormethylketon. Das rohe Diazoketon wurde bei Zimmertemperatur in viel Dioxan gelöst und trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Es zeigte sich bald N_2-Entwicklung und starke HCl-Aufnahme. Nach 2stündiger Reaktion wurde durch Zufügen von viel Wasser das Chlormethylketon ausgefällt. Das gelbbraune Präparat zeigte den Smp. 170–175°. Durch Sublimation bei 140° und 0,1 mm und anschliessende Kristallisation aus Alkohol oder Benzol-Petroläther stieg der Smp. auf 188–190°. Ausbeute 1,7 g (84% d. Th.).

4,023 mg Subst. gaben 6,922 mg CO_2 und 0,905 mg H_2O
$C_{11}H_7O_3N_2ClS$ (282,7) Ber. C 46,73 H 2,49% Gef. C 46,95 H 2,52%

Dithiazolyle-(5, 4′).

2-(p-Nitrophenyl)-dithiazolyl-(5, 4′). 1 g 2-(p-Nitrophenyl)-thiazolyl-(5)-chlormethylketon in 20 cm³ abs. Benzol wurde zu 25 cm³ einer 0,2-molaren ätherischen Thioformamid-Lösung gegeben und das Gemisch während einer Stunde auf dem Wasserbad unter Rückfluss gekocht. Im Verlaufe einer weiteren Stunde wurde das Lösungsmittel langsam abdestilliert. Durch Umkristallisieren des Rückstandes aus viel Alkohol oder Benzol-Petroläther erhält man tiefgelbe, verfilzte Nadeln vom Smp. 229°. Ausbeute 400 mg (39,2% d. Th.).

4,044 mg Subst. gaben 7,386 mg CO_2 und 0,800 mg H_2O
$C_{12}H_7O_2N_3S_2$ (289,32) Ber. C 49,80 H 2,42% Gef. C 49,56 H 2,21%

2-(p-Aminophenyl)-dithiazolyl-(5, 4′) (V). 200 g 2-(p-Nitrophenyl)-dithiazolyl-5,4′ wurden in viel Alkohol gelöst und mit *Raney*-Nickel hydriert. Nach kurzer Zeit war die Lösung fast völlig entfärbt und zeigte starke violette Fluoreszenz. Nach beendeter Reduktion wurde der Alkohol im Vakuum entfernt. Die so erhaltene Substanz kristallisiert aus sehr verdünntem Alkohol oder aus Benzol-Petroläther in schönen gelben Nädelchen vom Smp. 195°. Ausbeute 110 mg.

4,118 mg Subst. gaben 8,422 mg CO_2 und 1,400 mg H_2O
$C_{12}H_9N_3S_2$ (259,34) Ber. C 55,59 H 3,49% Gef. C 55,81 H 3,80%

Die Mikroanalysen verdanken wir z. T. dem mikroanalytischen Laboratorium der *Ciba Aktiengesellschaft* (Dr. *H. Gysel*), z. T. dem mikroanalytischen Laboratorium der Chemischen Anstalt (*E. Thommen, V. Grieder*).

Zusammenfassung.

Es wird über die Synthesen einiger Phenyl-azol-Derivate berichtet, von denen auf Grund der Struktur eine tuberkulostatische Aktivität zu erwarten war.

Curriculum vitae.

Am 2. Juli 1921 wurde ich, Emil Brogle, als Sohn des 1943 verstorbenen Emil Brogle, Wachswarenfabrikant, und seiner Gattin Anna, geb. Jegge, in Sisseln geboren. Heimatberechtigt bin ich in Sisseln, Kt. Aargau, Schweiz, wo ich von Geburt an bei meinen Eltern wohne.

Ich besuchte die Primarschule in Sisseln, die Bezirksschule in Laufenburg und beendete meine Schulzeit 1941 nach Erlangung der eidgenössischen Maturität Typus A am humanistischen Gymnasium in Engelberg.

Im Sommersemester 1942 immatrikulierte ich mich an der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel, wo ich im Frühling 1945 vor Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer das Vorexamen in anorganischer und analytischer Chemie bestand. Unter seiner Leitung sowie jener von Prof. Dr. T. Reichstein war ich sodann mit Arbeiten in organischer Chemie beschäftigt. Das Vorexamen in org. Chemie bestand ich im Wintersemester 1947/48. Anschliessend begann ich mit meiner Dissertation unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer.

Die Examina in den Nebenfächern bestand ich am 11. Dezember 1946 in Nationalökonomie, am 8. Juli 1947 in Mineralogie und am 4. Juli 1949 in physikalischer Chemie.

Im Verlaufe meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika bei den Herren Proff.: H. Erlenmeyer, P. Huber, P. Ruggli, W. Kuhn, M. Reinhard, T. Reichstein, R. Wizinger, E. Schlittler, E. Salin, V. Wagner und Th. Brogle.